

**POLYARYL ACETYLENE DERIVATIVE AND CHIRAL SENSOR CONTAINING THE SAME**

**Publication number:** JP2003292538

**Publication date:** 2003-10-15

**Inventor:** YASHIMA EIJI

**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECH CORP

**Classification:**

**- International:** *C07D273/01; C07B57/00; C08F38/00; C07B57/00; C07D273/00; C07B57/00; C08F38/00; C07B57/00; (IPC1-7): C07B57/00; C08F38/00; C07D273/01; C07M7/00*

**- european:**

**Application number:** JP20020101254 20020403

**Priority number(s):** JP20020101254 20020403

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003292538**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new polymer responding to the chirality of a wide range of optically active substances in improved sensitivity and provide a monomer for the polymer.

**SOLUTION:** The invention relates to a polyaryl acetylene derivative and its monomer having an azacrown ether site on the side chain such as poly(N-(4- ethynylbenzoyl)monoaza18-crown-6). The invention further relates to a chiral sensor or an optical resolution agent composed of the polyaryl acetylene derivative having an azacrown ether site on the side chain.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292538

(P2003-292538A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 38/00		C 0 8 F 38/00	4 C 0 5 6
C 0 7 D 273/01		C 0 7 D 273/01	4 H 0 0 6
// C 0 7 B 57/00	3 6 0	C 0 7 B 57/00	3 6 0 4 J 1 0 0
	3 6 5		3 6 5
C 0 7 M 7:00		C 0 7 M 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-101254(P2002-101254)

(22) 出願日 平成14年4月3日 (2002. 4. 3)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県西加茂郡三好町三好丘5丁目1-11  
- 3 - 1103

(74) 代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

Fターム(参考) 4C056 AA10 AB10 AC10 AD01 AE01

FA01 FB01 FC04

4H006 AC83

4J100 AT05P BA11P BC43P BC79P

DA71 JA15 JA50

(54) 【発明の名称】 ポリアリールアセチレン誘導体及びこれを用いたキラルセンサー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、より高感度で、且つ広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する新規ポリマーとそのモノマーを提供することを目的とする。

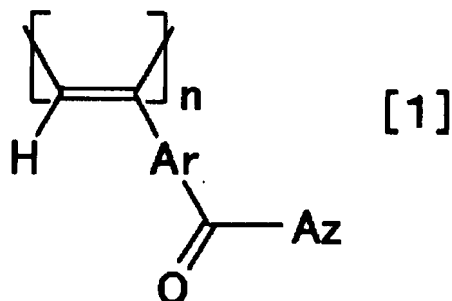
【解決手段】 本発明は、例えばポリ(N-(4-エチルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6)等の、側鎖にアザクラウンエーテル部位を有するポリアリールアセチレン誘導体及びそのモノマーに関する。また、本発明は、当該側鎖にアザクラウンエーテル部位を有するポリアリールアセチレン誘導体からなるキラルセンサー又は光学分割剤に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アザクラウンエーテル部位を側鎖に有するポリアリールアセチレン誘導体。

【請求項2】 下記一般式〔1〕

【化1】



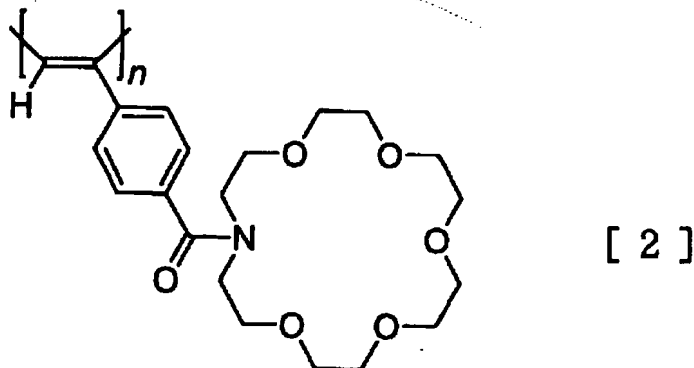
(式中、Arはアリール基を示し、Azはアザクラウンエーテル残基を示し、nは5以上の整数を示す。)で表される請求項1に記載のポリアリールアセチレン誘導体。

【請求項3】 アザクラウンエーテルが、モノ(又はジ)アザ-12-クラウン-4、モノ(又はジ)アザ-15-クラウン-5、モノ(又はジ)アザ-18-クラウン-6、又はモノ(又はジ)アザ-24-クラウン-8である請求項1又は2に記載のポリアリールアセチレン誘導体。

【請求項4】 アリール基が炭素環式アリール基である請求項1～3の何れかに記載のポリアリールアセチレン誘導体。

【請求項5】 下式〔2〕

【化2】



(式中、nは5以上の整数を示す。)で表されるポリ〔N-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6〕である請求項1に記載のポリアリールアセチレン誘導体。

【請求項6】 請求項1～5の何れかに記載のポリアリールアセチレン誘導体からなるキラルセンサー。

【請求項7】 ポリアリールアセチレン誘導体が、請求項5に記載のポリ〔N-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6〕である、請求項6に記載のキラルセンサー。

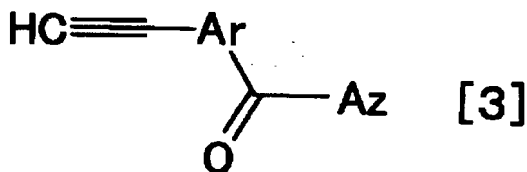
【請求項8】 請求項1～5の何れかに記載のポリアリールアセチレン誘導体からなる光学分割剤。

【請求項9】 ポリアリールアセチレン誘導体が、請求項5に記載のポリ〔N-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6〕である、請求項8に記載

の光学分割剤。

【請求項10】 下記一般式〔3〕

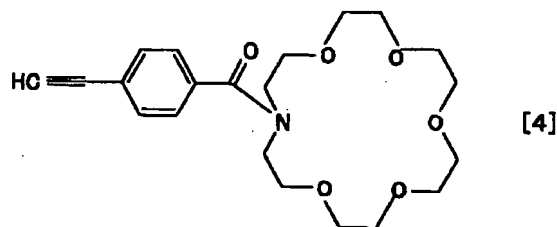
【化3】



(式中、Arはアリール基を示し、Azはアザクラウンエーテル残基を示す。)で表されるアリールアセチレン誘導体。

【請求項11】 下式〔4〕

【化4】



で表されるN-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6である請求項10に記載のアリールアセチレン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ユニークなキラル識別能を有する新規なポリアリールアセチレン誘導体に関する。本発明の誘導体は光学活性なアミノ酸やアミン、アミノアルコール等の存在下、アセトニトリル中や水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、特にアミノ酸に対して、極微量でもそのキラリティーにตอบสนองして円二色性を示し、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

【0002】

【従来の技術】光学不斉を有する物質としては、不斉炭素を有するものやいわゆる分子不斉を有するものなど多数のものが知られており、これらの物質は光学分割剤、液晶材料、キラルセンサー、非線形光学材料などの機能性材料として産業界において広く使用されている。これらの不斉分子のなかでも、分子不斉を有する高分子物質が近年注目されており、例えばらせん構造を有し高い旋光性を有するポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル) (特開昭56-106907号公報)、光学活性ポリアクリル酸アミド誘導体 (特開昭56-167708号公報) などが知られている。

【0003】本発明者らは、先に、(4-カルボキシフェニル)アセチレンの重合体が、ジメチルスルホキシド(DMSO)のような有機溶媒中や水中で光学活性なアミノ酸やアミノアルコールに対して、分裂型の誘起円二色性(ICD)を示すことを見出し特許出願している (特開平9-176243号公報)。また、カルボキシル基の代わりにより酸性の強い亜リン酸残基を有するポリマーであるポリ[(4-ホスホフェニル)アセチレン]が、有機溶媒や水中のいずれでも高感度にICDを発現することを見出し、同じく特許出願している (特開2001-294626号)。後者においては、特に、水中ではアミノ酸や抗生物質であるストレプトマイシンを含むアミノ糖に対して高選択的にตอบสนองし、ICDを示した。このユニークな性質により、キラルセンサーとしての利用が大いに期待できるが、より高感度に、且つ、広範囲の光学活性体のキラリティーにตอบสนองする新規ポリ

マーの更なる開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、より高感度で、且つ広範囲の光学活性体のキラリティーにตอบสนองする新規ポリマーとそのモノマーを提供することを目的とする。

【0005】

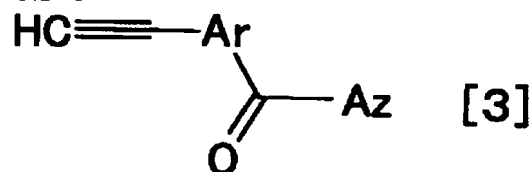
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、側鎖にアザクラウンエーテル部位を有するポリマーであるポリ(N-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6) (ポリマー1) が、アセトニトリルなどの有機溶媒中、ポリ(4-ホスホフェニルアセチレン)よりも高感度にICDを発現することを見出し、且つ、19種類にのぼるアミノ酸の全てに対して、絶対配置が同じであれば同符号のICDを発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、アザクラウンエーテル部位を側鎖に有するポリアリールアセチレン誘導体に関する。

【0007】また、本発明は、上記ポリアリールアセチレン誘導体からなるキラルセンサー又は光学分割剤に関する。

【0008】更に、本発明は、下記一般式[3]

【化5】



(式中、Arはアリール基を示し、Azはアザクラウンエーテル残基を示す。)で表されるアリールアセチレン誘導体に関する。

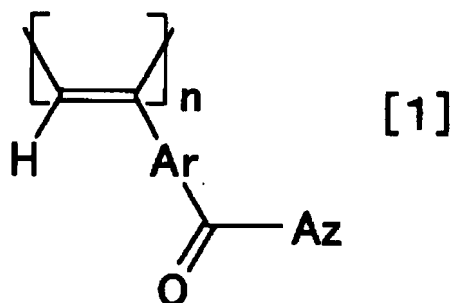
【0009】

【発明の実施の形態】本発明のポリアリールアセチレン誘導体は、アザクラウンエーテル部位を側鎖に有する点に特徴を有するものであるが、本発明に係るアザクラウンエーテルの具体例としては、例えば、モノ(又はジ)アザ12-クラウン-4、モノ(又はジ)アザ15-クラウン-5、モノ(又はジ)アザ18-クラウン-6、モノ(又はジ)アザ24-クラウン-8等が挙

げられる。

【0010】本発明のポリアリールアセチレン誘導体としては、例えば下記一般式〔1〕

【化6】

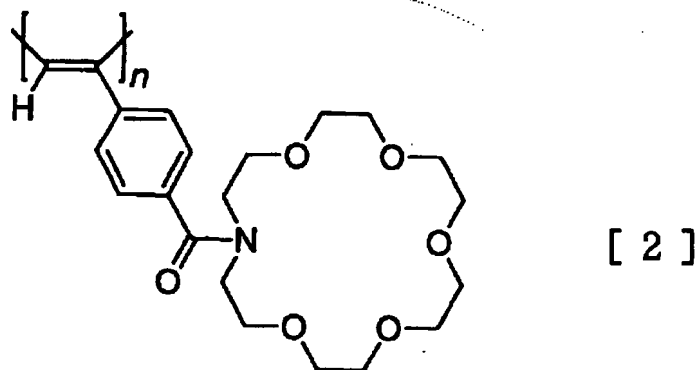


(式中、Arはアリール基を示し、Azはアザクラウンエーテル残基を示し、nは5以上の整数を示す。)で表される化合物が挙げられる。。

【0011】上記一般式〔1〕及び一般式〔3〕において、Arで示されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などの炭素数6～30、好ましくは6～15の単環式、縮合環式又は多環式の炭素環式アリール基基や、ピリジル基、キノリル基などの1～3個の窒素原子、酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子として含有する5～8員の単環式、縮合環式又は多環式のヘテロアリール基などが挙げられる。また、Arで示されるアリール基は、置換基を有してもよく、このような置換基としては例えば、アルキル基、アルコキシ基、エステル基などが挙げられる。Arで示されるアリール基の中でより好ましいのは炭素環式アリール基であり、フェニル基が特に好ましい。一般式〔1〕及び一般式〔3〕において、Azで示されるアザクラウンエーテル残基の具体例は、上で挙げた通りである。

【0012】本発明のポリアリールアセチレン誘導体の好ましい例としては、例えば、下式〔2〕

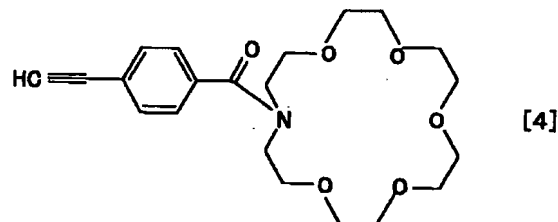
【化7】



(式中、nは5以上の整数を示す。)で表されるポリ〔N-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6〕(ポリマー1)が挙げられる。

【0013】また、本発明のアリールアセチレン誘導体の好ましい例としては、例えば、下式〔4〕

【化8】



で表されるN-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6(モノマー1)が挙げられる。

【0014】本発明のポリアリールアセチレン誘導体の製造法の概略を、上記ポリ〔N-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6〕(ポリマー1)を例にして示すと、以下の如くなる。即ち、例えば、そのモノマーであるN-(4-エチニルベンゾイル)モノアザ-18-クラウン-6(モノマー1)をトリエチル

アミン等のアルカリの共存下、Rh、Ru、W、Moなどの遷移金属化合物、好ましくは遷移金属錯体からなる触媒の存在下に重合し、重合後は、反応液を大過剰の押し出し溶媒、例えばジエチルエーテル中に注入すること(モノマー1)により、これを単離することができる。好ましい重合触媒としては、例えば、[Rh(nbd)]Cl<sub>2</sub>(nbd=ノルボルナジエン)、[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>·(nH<sub>2</sub>O)(cod=1, 5

ーシクロオクタジエン)等が挙げられる。重合反応における溶媒としては、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF) などの非プロトン性極性溶媒などを使用することができる。重合温度、重合時間などの反応条件は低温～溶媒の沸点温度等、適宜決めることができる。詳細は以下の実施例を参照することができる。

【0015】本発明のポリマーの重合度  $n$  としては、5以上、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、さらに好ましくは500以上である。本発明のポリマーを製造する際のモノマー類は、公知の方法により容易に製造することができる。即ち、例えば、 $N$ -(4-エチニルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6 (モノマー1) は、4-エチニル安息香酸を塩化チオニルと反応させて酸クロライドとした後、トリエチルアミン等の塩基の存在下、モノアザ18-クラウン-6と反応させることにより容易に得られる。モノマーの単離精製方法は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等により行うことで足りる。詳細は以下の実施例を参照することができる。

【0016】本発明のポリアリールアセチレン誘導体は、シスートランソイド構造となっているものが好ましいが、これに限定されるものではない。本発明は、新規なポリアリールアセチレン誘導体と該誘導体が有するユ

ニークなキラリ識別能に関するものであって、本発明のポリアリールアセチレン誘導体は光学活性なアミノ酸やアミン、アミノアルコール等の存在下、アセトニトリル等の有機溶媒中や水中で長波長領域に円二色性 (ICD) を示すという独特の性質があり、特にアセトニトリル中では、ナノグラムスケールのアミノ酸でも充分に検知可能なICDを示す。更に、ポリマー1の場合には、アセトニトリル中、アミノ酸の光学純度に対して、強い正の非線形効果を示し、19種類にのぼるアミノ酸の全てに対して、絶対配置が同じであれば同符号のICDを発現することが判った。医薬品の製造等において、アミノ酸等のキラリティーを誘導体化することなく直接高感度に検出した例は、本発明者らが報告した例を除きほとんど無い。従って、本発明のポリアリールアセチレン誘導体は、キラリセンサー、光学分割剤、液晶、非線型光学材料等の機能性材料としての利用が大いに期待される。

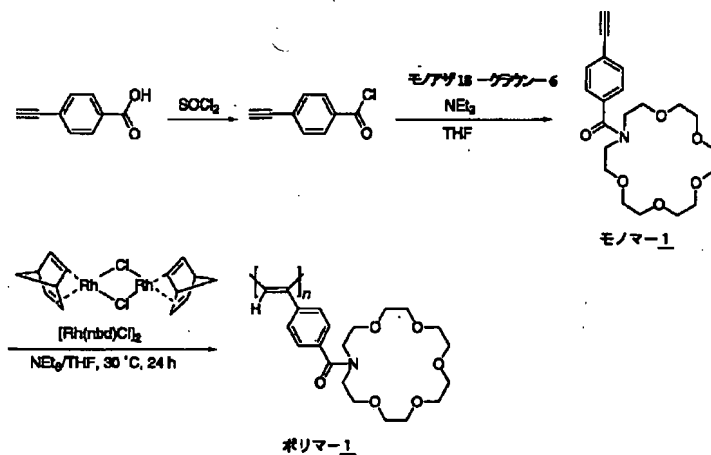
【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0018】実施例1 ポリ( $N$ -(4-エチニルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6) (ポリマー1) の合成

このポリマーの合成スキームを以下に示す。

【化9】



(1)  $N$ -(4-エチニルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6 (モノマー1) の合成

窒素雰囲気下、4-エチニル安息香酸4.0 g (27 mmol) を塩化チオニル100 mL中、40°Cで4時間攪拌反応させた。過剰の塩化チオニルを留去後、生成物を定量的に得た。このうちの0.97 g (5.9 mmol) を、モノアザ18-クラウン-6 1.1 g (4.2 mmol) をトリエチルアミン (以下、TEAと略記) 1.6 mLとジクロロメタン50 mLに溶解した溶液に0°Cで加え、室温で7時間反応させた。溶媒を留去

後、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー (溶離液、クロロホルム:メタノール=9:1) で精製し、目的物である $N$ -(4-エチニルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6 (以下、モノマー1と略記) 1.5 gを得た。図1にモノマー1のCDC1<sub>3</sub>中、25°Cでの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。

【0019】(2) 重合反応

重合は窒素雰囲気下、溶媒に乾燥テトラヒドロフラン (以下、THFと略記) を用いて行った。モノマー1 (0.8 g, 2.0 mmol) をTEA (2.0 mmol)

1) の存在下、触媒として  $[\text{Rh}(\text{nbd})]\text{Cl}$   
 $2$  ( $\text{nbd}$ =ノルボルナジエン) (4.7 mg, 0.01 mmol) (モノマーと触媒のモル比:  $[\text{モノマー} 1]/[\text{Rh}]=100$ ) を用いて、乾燥 THF 中、30℃で24時間重合させた。反応溶液を大過剰のジエチルエーテル中に注ぎ、黄色繊維状のポリ(N-(4-エチルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6) (ポリマー1) を析出させた。遠心分離によりポリマーを回収し、乾燥させ、ポリマー1を定量的に得た。ポリマー1の $^1\text{H}$  NMRスペクトルより、生成ポリマーの立体規則性はほぼ100%シーストランソイドであると思われる。図2にポリマー1の $\text{CDCl}_3$ 中、60℃での $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す。

【0020】実施例2 らせん誘起にもとづく不斉識別能(光学活性なアミノ酸の場合)

ポリマー1は、黄色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、アセトニトリルなどの有機溶媒中、光学活性なアミノ酸やアミン、アミノアルコール等の存在下、この領域に分裂型の誘起円二色性(ICD)ピークを示した。光学活性なアミノ酸やアミン、アミノアルコールがポリマー1のクラウンエーテル部位と相互作用し、そのため主鎖が左右どちらか一方にねじれたらせん構造を形成したためICDが現われたものと考えられる。図3に下記条件下で行ったL-又はD-アラニン(それぞれL-2、D-2と略す。)存在下でのポリマー1のCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。なお、図中、(a)はポリマー1/L-2のCDスペクトル、(b)はポリマー1/D-2のCDスペクトル、(c)はポリマー1/L-2の吸収スペクトルである。

【0021】<測定条件(3図)>

ポリマー1: 1.0 mg/mL; 2.6  $\mu\text{mol}$ モノマー単位/mL

L-又はD-アラニン(2) (26  $\mu\text{mol}$ ) ( $[2]/[\text{ポリマー} 1]=10 \text{ mol/mol}$ )

溶媒: アセトニトリル: 1N過塩素酸水溶液(97.8:2.8)

セル長: 0.1 cm

測定温度: 室温(約25℃)

$[\theta]$ ; 単位( $\text{degree cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ )

$\lambda$ ; 単位(nm)

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-570

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-820

【0022】実施例3 らせん誘起に基づく不斉識別能(光学活性なアミン及びアミノアルコールの場合)

ポリマー1は光学活性なアミンやアミノアルコール存在下でも、アミノ酸の場合と同様にポリマー主鎖の共役二重結合吸収に分裂型のICDを示した。図4に下記条件下で行った、(S)- $\alpha$ -メチルベンジルアミン[(S)-

-4]存在下でのアセトニトリル中のCD及び吸収スペクトルを示す。なお、図中、(a)、(b)はポリマー1/(S)-4のそれぞれ25℃、0℃でのCDスペクトル、(c)はポリマー1/(S)-4の25℃での吸収スペクトルである。

【0023】また、図5に下記条件下で行った、(S)-及び(R)-フェニルグリシノール[(S)-5及び(R)-5]存在下でのポリマー1のアセトニトリル中での吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。なお、図中、(a)はポリマー1/(S)-5のCDスペクトル、(b)はポリマー1/(R)-5のCDスペクトル、(c)はポリマー1/(S)-5の吸収スペクトルである。

【0024】<測定条件(図4)>

ポリマー1: 1.0 mg/mL; 2.6  $\mu\text{mol}$ モノマー単位/mL

(S)-4/ポリマー1(モル比)=10

溶媒: アセトニトリル/1N過塩素酸水溶液(97.8:2.8)

セル長: 0.1 cm

測定温度: 0℃及び25℃(温度制御は日本分光(株)製ペルチェ式恒温装置を用いて行った。)

$[\theta]$ ; 単位( $\text{degree cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ )

$\lambda$ ; 単位(nm)

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-570

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-820

【0025】<測定条件(図5)>

ポリマー1: 1.0 mg/mL; 2.6  $\mu\text{mol}$ モノマー単位/mL

(S)-又は(R)-5/ポリマー1(モル比)=10

溶媒: アセトニトリル/1N過塩素酸水溶液(97.8:2.8)

セル長: 0.1 cm

測定温度: 室温(約25℃)

$[\theta]$ ; 単位( $\text{degree cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ )

$\lambda$ ; 単位(nm)

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-570

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-820

【0026】実施例4 分裂型コットン効果の測定(アセトニトリル中)

ポリマー1は、表1に示される19種類の標準アミノ酸全てのキラリティーに応答してICDを示すことも分かった。表1に様々なアミノ酸存在下でのポリマー1のアセトニトリル中でのICDの測定結果(コットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$ )をまとめて示す。

【0027】

【表1】

アミノ酸	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
L-アラニン	+	1.82 (432)	-	5.74 (368)	+	4.95 (331)
L-バリン	+	1.68 (434)	-	5.49 (370)	+	4.75 (332)
L-ロイシン	+	1.80 (434)	-	5.75 (370)	+	4.91 (332)
L-イソロイシン	+	1.69 (435)	-	5.51 (370)	+	4.76 (333)
L-プロリン	+	0.023 (434)	-	0.096 (373)	+	0.078 (326)
L-メチオニン	+	1.83 (433)	-	5.85 (369)	+	4.97 (332)
L-フェニルアラニン	+	1.71 (433)	-	5.59 (370)	+	4.76 (333)
L-セリン	+	1.68 (434)	-	5.48 (369)	+	4.60 (331)
L-スレオニン	+	1.60 (436)	-	5.29 (371)	+	4.55 (333)
L-チロシン	+	1.45 (436)	-	4.96 (371)	+	4.29 (332)
L-アスパラギン酸*	+	1.46 (435)	-	4.89 (370)	+	4.15 (332)
L-グルタミン酸*	+	1.99 (434)	-	5.72 (369)	+	4.86 (332)
L-ヒスチジン塩酸塩*	+	0.92 (435)	-	3.32 (371)	+	2.95 (333)
L-トリプトファン	+	1.71 (434)	-	5.73 (370)	+	4.65 (332)
L-システイン	+	1.67 (434)	-	5.55 (369)	+	4.75 (332)
L-アスパラギン*	+	1.03 (434)	-	3.53 (370)	+	3.02 (332)
L-グルタミン	+	1.61 (435)	-	5.39 (370)	+	4.59 (332)
L-リジン塩酸塩*	+	1.08 (434)	-	3.98 (371)	+	3.57 (332)
L-アルギニン塩酸塩*	+	1.11 (434)	-	4.01 (371)	+	3.61 (332)

【0028】表1中のICDの測定条件は以下の通りである。

<測定条件(表1)>

ポリマー1; 1.0 mg/mL; 2.6  $\mu$ molモノマー単位/mL

アミノ酸/ポリマー1(モル比)=10

溶媒; アセトニトリル/1N過塩素酸水溶液(97.8:2.8)

セル長; 0.1 cm

測定温度; 室温(約25℃)

$[\theta]$ ; 単位( $\text{degree cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ )

$\lambda$ ; 単位(nm)

なお、表中のaはアミノ酸/ポリマー1(モル比)=5で、アセトニトリル/1N過塩素酸水溶液/水(95.0:2.8:2.2)で測定を行ない、また、bはアミノ酸/ポリマー1(モル比)=5でアセトニトリル/1N過塩素酸水溶液/水(92.5:2.8:4.7)で測定を行った。

【0029】表1から明らかなように、アミノ酸については、2級アミノ基を有するプロリンを含む、19種類の標準アミノ酸の全てに対して、絶対配置が同じであれば全て同符号のICDを示すことが分かった。この性質を利用すると、アミノ酸の絶対配置を予想する手段として、ポリマー1のICDを利用することが可能である。

【0030】また、アミノ酸の量を変えて、ICDの強度を測定したところ、ほぼ当量のアミノ酸でICD強度

が飽和に達することがわかった。先に報告した、(4-カルボキシフェニル)アセチレンの重合体の場合は(特開平9-176243号公報)、ICD強度が飽和に達するのに10当量以上のアミンが必要であったことを考えると、ポリマー1は極めて高感度であると言える。

【0031】また、ポリマー1は、極微量のアミノ酸でもそのキラリティーに応答し、ICDを示した。例えば、L-アラニンの場合、ポリマー1に対して0.05当量(1/20)加えるだけでICDを示した。また、L-アラニンの光学純度が0.01%(L-アラニンとD-アラニンの比が50.005:49.995)でも十分検出可能なICDを示した。

【0032】実施例5 分裂型コットン効果の測定(水溶媒中)

ポリマー1は水中でも、アミノ酸存在下、長波長領域にICDピークを示すことも分かった。表2に種々のアミノ酸存在下でのポリマー1の25℃、水中でのICDの測定結果(コットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$ )を、また、表3に0℃、水中でのICDの測定結果(コットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$ )をまとめて示す。なお、表中のaは、ポリマー1=0.3 mg/mL、アミノ酸/ポリマー1(モル比)=2で測定を行ない、また、bは、ポリマー1=0.5 mg/mL、アミノ酸/ポリマー1(モル比)=5で測定を行った。

【0033】

【表2】



アミノ酸	第1コットン			第2コットン			第3コットン		
	pH	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]
レアラニン	1.17	+	0.15 (454)	-	1.03 (376)	+	1.03 (334)		
レバリン	1.28	+	0.50 (423)	-	0.45 (368)	+	0.13 (340)		
レロイシン	1.18	+	0.63 (440)	-	2.77 (373)	+	2.53 (331)		
レイソロイシン	1.25	+	0.16 (429)	-	0.55 (370)	+	0.34 (330)		
レプロリン	1.24		nd	-	0.097 (366)	+	0.11 (333)		
レメチオニン	1.14	+	0.14 (434)	-	0.42 (369)	+	0.31 (335)		
レフェニルアラニン	1.16	-	1.29 (434)	+	3.69 (371)	-	3.19 (434)		
レセリン	1.13	+	0.16 (425)	-	0.33 (367)	+	0.29 (333)		
レスレオニン	1.14	+	0.10 (422)	-	0.26 (367)	+	0.25 (329)		
レチロシン <sup>a</sup>	1.04		nd		nd		nd		
レアスパラギン酸 <sup>b</sup>	1.33	+	0.66 (417)		nd		nd		
レグルタミン酸 <sup>b</sup>	1.13	+	0.56 (420)	-	0.59 (374)	+	0.32 (336)		
レヒスチジン塩酸塩 <sup>b</sup>	1.10	+	0.35 (417)	-	0.32 (375)	+	0.14 (332)		
レトリプトファン	2.01	+	11.26 (436)	-	42.91 (372)	+	36.07 (333)		
レシステイン	1.13	-	0.12 (422)	+	0.31 (375)	-	0.30 (334)		
レアスパラギン	1.13		nd	-	0.15 (361)	+	0.18 (338)		
レグルタミン	1.11	+	0.38 (434)	-	1.16 (370)	+	1.12 (330)		
レリジン塩酸塩	1.13	+	0.43 (427)	-	0.64 (366)	+	0.37 (328)		
レアルギニン塩酸塩	1.15	+	0.59 (431)	-	1.30 (368)	+	0.93 (333)		

【0034】

【表3】

アミノ酸	第1コットン			第2コットン			第3コットン		
	pH	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]	符号	[ $\theta \times 10^3$ (Å)]
レアラニン	1.17	+	1.82 (436)	-	6.68 (371)	+	5.94 (333)		
レバリン	1.28	+	1.41 (431)	-	3.55 (370)	+	2.83 (333)		
レロイシン	1.18	+	5.76 (436)	-	19.92 (372)	+	17.25 (333)		
レイソロイシン	1.25	+	2.04 (433)	-	6.76 (372)	+	5.61 (333)		
レプロリン	1.24	+	0.068 (432)	-	0.21 (367)	+	0.14 (334)		
レメチオニン	1.14	+	4.12 (434)	-	13.38 (371)	+	11.41 (332)		
レフェニルアラニン	1.16	-	1.71 (435)	+	5.27 (370)	-	4.23 (332)		
レセリン	1.13	+	0.94 (435)	-	2.83 (370)	+	2.44 (333)		
レスレオニン	1.14	+	0.70 (437)	-	2.59 (371)	+	2.09 (332)		
レチロシン <sup>a</sup>	1.04	+	0.94 (415)	-	1.07 (368)	+	0.68 (329)		
レアスパラギン酸 <sup>b</sup>	1.33	+	1.05 (426)	-	1.76 (370)	+	1.28 (332)		
レグルタミン酸 <sup>b</sup>	1.13	+	2.22 (434)	-	6.35 (373)	+	5.20 (332)		
レヒスチジン塩酸塩 <sup>b</sup>	1.10	+	0.82 (434)	-	2.42 (373)	+	1.91 (331)		
レトリプトファン	2.01	+	15.37 (436)	-	53.06 (372)	+	38.64 (334)		
レシステイン	1.13	+	0.43 (438)	-	1.14 (372)	+	1.16 (335)		
レアスパラギン	1.13	+	0.56 (440)	-	1.40 (369)	+	1.33 (333)		
レグルタミン	1.11	+	4.21 (433)	-	13.70 (372)	+	12.01 (333)		
レリジン塩酸塩	1.13	+	1.68 (434)	-	4.87 (370)	+	4.12 (331)		
レアルギニン塩酸塩	1.15	+	4.83 (435)	-	15.12 (371)	+	12.73 (332)		

【0035】表2及び表3中のICDの測定条件は以下の通りである。表中、ndはICDのピークが観測されなかったことを示す。

<測定条件(表2及び表3)>

ポリマー1; 1.0 mg/mL; 2.6  $\mu$ molモノマー

単位/mL

アミノ酸/ポリマー1 (モル比) = 10

溶媒; 水 (pHは1 N過塩素酸水溶液で調整)

セル長; 0.1 cm

測定温度; 0°C及び25°C (温度制御は日本分光(株))

製ペルチェ式恒温装置を用いて行った。)

$[\theta]$ ; 単位 (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

$\lambda$ ; 単位 (nm)

吸収スペクトル: 日本分光 (株) JASCO V-570

CDスペクトル: 日本分光 (株) JASCO J-820

【0036】表2及び表3の結果から、ポリマー1は水中でも、アミノ酸存在下、長波長領域にICDピークを示すことが判った。なお、低温で測定することにより、ICDの強度は増加した。

【0037】実施例6 分裂型コットン効果の測定 (光学活性なアミン及びアミノアルコールの場合)

ポリマー1は種々の光学活性アミンやアミノアルコール存在下でも同様にICDを示した。表4に下記式で表される8種の光学活性アミンおよびアミノアルコール存在下でのポリマー1のアセトニトリル中でのICDの測定結果 (コットン効果の符号及びモル楕円率 $[\theta]$ ) をまとめて示す。

【化10】



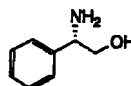
(S)-3



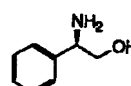
(S)-4



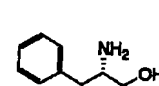
(R)-4



(S)-5



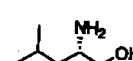
(R)-5



(S)-6



(S)-7



(S)-8

【0038】

【表4】

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
(S)-3	+	0.05 (435)	-	0.15 (374)	+	0.14 (333)
(S)-4	+	0.05 (434)	-	0.16 (372)	+	0.15 (331)
(R)-4	-	0.05 (431)	+	0.18 (371)	-	0.15 (336)
(S)-5	+	0.50 (438)	-	1.83 (371)	+	1.60 (332)
(R)-5	-	0.51 (434)	+	1.90 (371)	-	1.67 (332)
(S)-6	+	0.58 (435)	-	2.13 (371)	+	1.86 (332)
(S)-7	+	0.64 (435)	-	2.32 (371)	+	2.07 (333)
(S)-8	+	0.45 (439)	-	1.61 (371)	+	1.44 (332)

【0039】表4中のICDの測定条件は以下の通りである。

<測定条件 (表4)>

ポリマー1; 1.0mg/mL; 2.6 $\mu$ molモノマー単位/mL

キラルアミン/ポリマー1 (モル比) = 10

溶媒; アセトニトリル/1N過塩素酸水溶液 (97.8:2.8)

セル長; 0.1cm

測定温度; 室温 (約25℃)

$[\theta]$ ; 単位 (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

$\lambda$ ; 単位 (nm)

【0040】

【発明の効果】本発明は、アザクラウンエーテル部位を有する新規なポリアリーールアセチレン誘導体を提供するものであり、本発明のポリアリーールアセチレン誘導体はユニークなキラル識別能を有する点に特徴を有するものである。即ち、本発明のポリアリーールアセチレン誘導体は光学活性なアミノ酸やアミン、アミノアルコール等の存在下、アセトニトリル中や水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、特にアミノ酸に対して、極微量でもそのキラリティーに応答して円二色性を

示し、且つ、19種類にのぼるアミノ酸の全てに対して、絶対配置が同じであれば同符号のICDを発現するという特性を有する。従って、本発明のポリアリーールアセチレン誘導体は、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線形光学材料等の高感度機能性材料として広く利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のモノマーであるN-(4-エチルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6のCDC1<sub>3</sub>中、25℃での<sup>1</sup>H NMRスペクトルのチャートを示す。

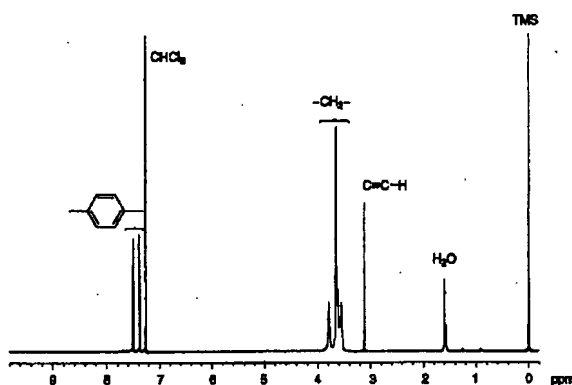
【図2】図2は、本発明のポリ[N-(4-エチルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6]のCDC1<sub>3</sub>中、60℃での<sup>1</sup>H NMRスペクトルのチャートを示す。

【図3】図3は、アセトニトリル中、室温 (約25℃) での、L-又はD-アラニン存在下での、本発明のポリ[N-(4-エチルベンゾイル)モノアザ18-クラウン-6] (ポリマー1) のCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。図3中の(a)はポリマー1/L-アラニンのCDスペクトル、(b)はポリマー1/D-アラニンのCDスペクトル、(c)はポリマー1/L-アラニンの吸収

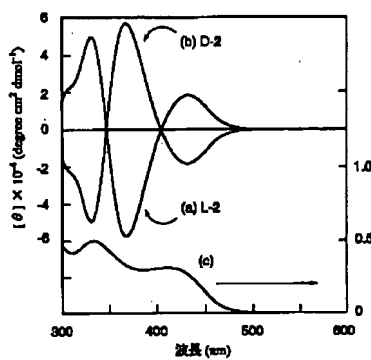
スペクトルである。

【図4】図4は、アセトニトリル中、0℃及び25℃での、(S)- $\alpha$ -メチルベンジルアミン [(S)-4] 存在下での、ポリマー1のCD及び吸収スペクトルを示す。なお、図4中の(a)、(b)はポリマー1/(S)-4のそれぞれ25℃、0℃でのCDスペクトル、(c)はポリマー1/(S)-4の25℃での吸収スペクトルである。

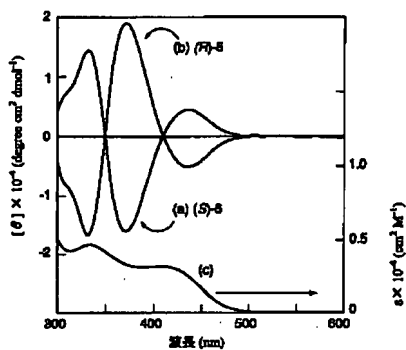
【図1】



【図3】

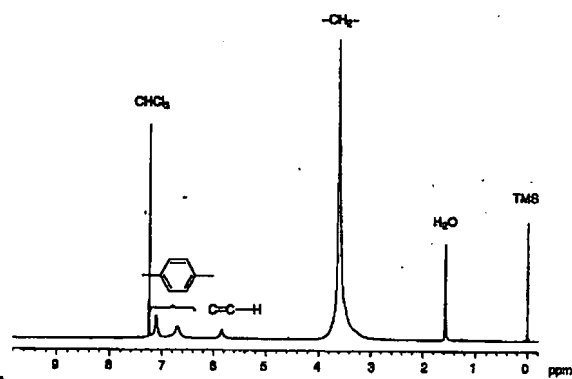


【図5】



【図5】図5は、アセトニトリル中、室温(約25℃)での、(S)-及び(R)-フェニルグリシノール [(S)-5及び(R)-5] 存在下でのポリマー1のCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。なお、図3中の(a)はポリマー1/(S)-5のCDスペクトル、(b)はポリマー1/(R)-5のCDスペクトル、(c)はポリマー1/(S)-5の吸収スペクトルである。

【図2】



【図4】

